

06-22 F

AU 118 49009

JO 2219869

SEP 1990

C

90-309596/41 A97 E23 G02 MITU 22.02.89
 MITSUBISHI KASEI CORP *JO 2219-869-A
 22.02.89-JP-042163 (03.09.90) C09b-53 C09d-05
 Water ink for stamp, printing, ink jet recording etc. - absorbs near-
 IR rays and contains water solvent and nickel complex
 C90-133824

A(12-W7D) E(25-C) G(2-A4A)

Z = halogen ion, acetic ion, trihaloalkyl sulphonic ion, alkyl
 sulphonic ion or tetraphenyl borane ion.

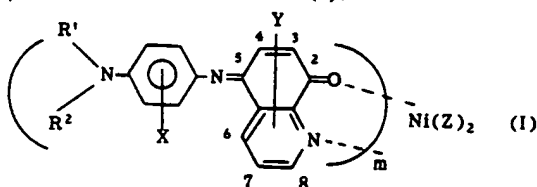
USES/ ADVANTAGES

The ink is used for stamp, printing, or ink jet recording. It is high in fastness, absorptivity of near infrared dyes and solubility to solvent.

EMBODIMENT

The ink contains water and/or org. water solvent, e.g. ethanol, ethylene glycol or glycerol, as water solvent, 0.5-20 wt. % nickel complex and opt. 0-40 wt. % water resin, eg. starch, dextrin or methyl cellulose. (5ppW145MBDwgNo 0/0).

An aq. ink which absorbs near IR rays contains water solvent and nickel complex of formula (I):



R¹, R² = opt. substd. lower alkyl gp.;
 X = H, halogen, lower alkyl gp., lower alkoxy gp. or acyl-
 amino gp.;
 Y = H, halogen or lower alkyl gp.;
 m = 2 or 3; and

J02219869-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
 Suite 303, McLean, VA22101, USA
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-219869

⑬ Int. Cl.³

C 09 D 5/00
C 09 B 53/00
C 09 D 5/02

識別記号

PSD

Z

PPT

庁内整理番号

7038-4J

8217-4H

7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 近赤外線を吸収する水性インキ

⑯ 特 願 平1-42163

⑰ 出 願 平1(1989)2月22日

⑱ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 前 田 修 一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑳ 発 明 者 佐 野 秀 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

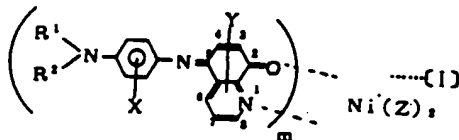
明 細 書

1 発明の名称

近赤外線を吸収する水性インキ

2 特許請求の範囲

(1) 水性溶剤及び下記一般式(1)



(式中R¹、R²は置換又は未置換の低級アルキル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアミノ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わしmは2又は3を表わしZはハロゲンイオン、酢酸イオン、トリハロアルキルスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン又はテトラフェニルボランイオンを表わす。)で示されるニッケル錯体を含むことを特徴とする近赤外線

を吸収する水性インキ。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は近赤外線を吸収する筆記具用、スタンプ用、印刷用、記数計用、インクジェット記数用などに好適な水性インキに関するものである。

[従来の技術]

近時、生産、販売における物流管理強化による合理化がさかんになっている。これを支える技術の1つとして光学式文字認識(OCR)装置あるいはバーコード認識装置が広く普及してきたことが挙げられる。

これらの読み取りには最近の半導体レーザーの発達と相まって780~830nm付近の光が用いられている。

従来カーボンブラック、ニグロシン染料、クロムあるいはコバルト含有染料、テトラキス以上のポリアゾ染料等がその光吸収性から用いられてきたが、溶解性が不十分であったり、変異

原性があって安全衛生上問題があるなどの問題があり、必ずしも満足すべきものではなかった。

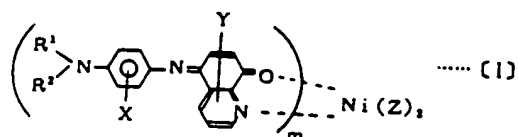
また、他の赤外線吸収色材としてたとえば、ベンゼンジテオール系金属錯体やベンゼンジアミン系金属錯体などの有機金属錯体類は水溶性を有していないため、水性インクに添加することができない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、近赤外領域の光を吸収し、水及び親水性溶剤に対する溶解性が高く、しかも堅牢性に優れた水性インキを提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は前記の問題点を解決するために種々研究を重ねた結果、水性溶剤及び下記一般式〔1〕



キシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基；水酸基；シアノ基；塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子があげられる。Xにおいて、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子があげられ、低級アルキル基としてはメチル基、エチル基があげられ、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基があげられ、アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオンアミノ基、ベンゾイルアミノ基があげられる。Yにおけるハロゲン原子及び低級アルキル基は、Xにおけるそれと同様であり、Zにおけるハロゲンイオンとしては塩素アニオン、臭素アニオンがあげられ、アルキルスルホン酸イオンとしてはメタンスルホン酸アニオンがあげられ、トリハロアルキルスルホン酸イオンとしてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオンがあげられる。

本発明の近赤外光吸収剤として使用される一般式〔1〕の化合物の具体例を以下にまとめて示す。

尚、前記一般式〔1〕で表わされるニッケル錯

(式中 R^1 、 R^2 は置換又は未置換の低級アルキル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアシルアミノ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わし、mは1又は2を表わし、Zはハロゲンイオン、酢酸イオン、トリハロアルキルスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン又はテトラフェニルボランイオンを表わす。)で示されるニッケル錯体を用いることによりその目的を達成することができる。

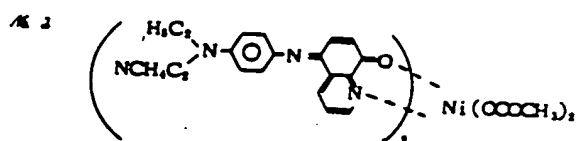
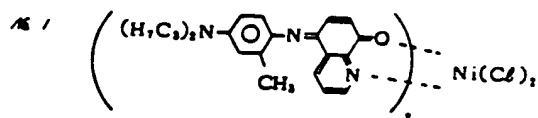
次に本発明を更に詳細に説明する。

前記一般式〔1〕で表わされるニッケル錯体の R^1 、 R^2 において、低級アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基があげられ、置換した低級アルキル基における置換基としてはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基；メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基のようなアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エト

体はいずれも 600~900 nm の波長帯域で吸収を有し、分子吸光係数は $10^3 \sim 2 \times 10^3$ である。

本発明で使用するこれらの化合物は、例えば久保、佐々木、吉田らのChem. Lett., 1987, 1563の記載に従って製造することができる。また、前記ニッケル錯体の含有量は水性インキ全重量に対して0.5〜20重量%好ましくは2〜10重量%である。

化合物の具体例



(2)

アルキ
ル基、
アシル
ゲン基
又は
オン、
ルキル
ランイ
基を用
ができ

溶体の
では例
ブチル
にかけ
コピオ
メトキ
のよう
、エト

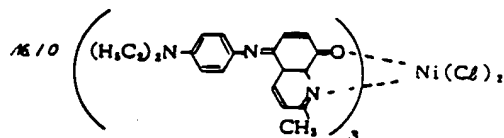
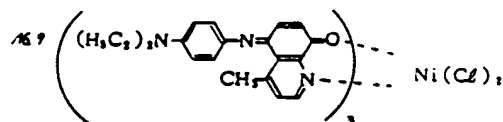
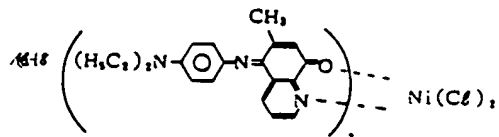
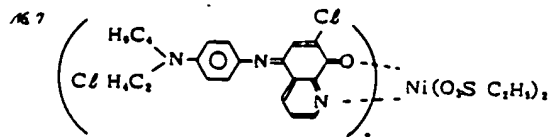
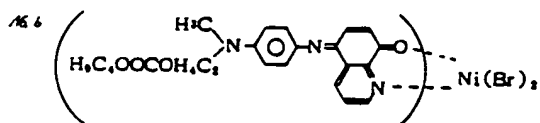
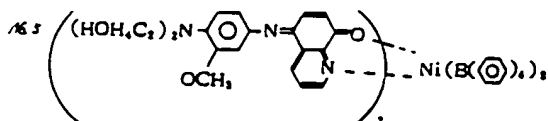
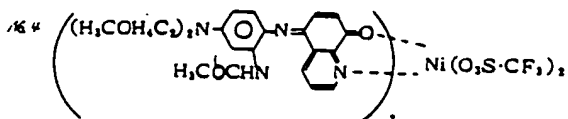
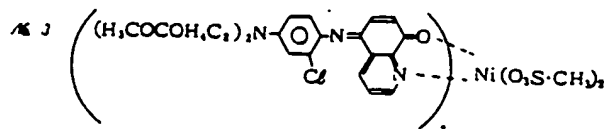
領域で
の、で

例えば
987、
きる。
インキ
くは、

(Cl)₂

(OOCCH₃)₂

特開平2-219869 (3)



本発明のインキは前記の一般式〔1〕で示される化合物の近赤外光吸収剤及び水性溶剤を必須成分とする他、水性樹脂を含有していてもよい。

本発明の水性インキに用いられる水性樹脂としては、デンプン、デキストリン、アルギン酸塩、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の水溶性樹脂、あるいは、ロジン・マレイン酸樹脂、ステレン・マレイン酸樹脂、ステレン化シラック、アクリル系共重合体等の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、アミン類等の塩基性化合物により造塩し、水可溶化した水溶性樹脂が挙げられる。

そのほか、水中で分散して良好なエマルジョン様になる酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ロジンエステル等の水性分散樹脂も

挙げられる。

前記樹脂の含有量は水性インキ全重量に対し0～40重量%である。

又本発明の水性インキに用いられる水性溶剤としては、水及び／又は水性有機溶剤例えばエタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類及びそれらのモノアルキル、アリールあるいはアリルエーテル類、グリセロール、3,4-ジヒドロキシオキソラン等の多価アルコール類、N-メチルピロリドン、N-ヒドロキシエチルピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられる。

この他水性インクの調製時に用いられるアルコールアミン類、PH調整剤、消泡剤、防カビ剤等の各種添加剤も必要に応じて適宜添加され

る。

本発明の水性インキは、前記各種原料をその使用目的に応じて適当な割合で溶解あるいは配合混練することにより調製される。混練方法は、使用する原料の物性によっても異なるがこの種製造に一般に用いられている混練機、例えばロールミル、ボールミル、サンドミル等を用いて行われ、また必要な場合には、ミキサー等によるブレッキングを行った後混練工程に付しても良い。

かくして、本発明によって得られる水性インキはそれ自体近赤外線を強く吸収し、これを用いて描いた画像部分も近赤外線を強く吸収する。したがって、本発明の水性インクを筆記具用、スタンプ用、印刷用、インクジェット記録用、記録計用に用いることにより、近赤外線を脱光に用いる光学式脱取装置で脱取りが可能である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明するが本発

した。

又、調整した水性インキをテフロン容器に密封し、 5°C 、室温 60°C で1ヶ月保存した後でも不溶分の析出は認められなかった。

実施例1

(1) ワニスAの製造

マルキートJ3 (商品名: ロジンマレイン酸樹脂、 荒川化学(株)製)	60部
ジエチレングリコール	30部
トリエタノールアミン	10部
合計	100部

上記混合物を 160°C で溶解しワニスAとした。

(2) ワニスBの製造

マルキートJ302 (商品名: ロジンマレイン酸樹脂、 荒川化学(株)製)	30部
ジョンクリル67 (商品名: アクリル樹脂、 ジョンソンワックス(株)製)	30部
トリエチレングリコール	30部

明はこれら実施例によって何ら限定されない。実施例中に示す部はすべて重量部を示す。

実施例1

水性インキの組成

ジエチレングリコール	30部
前記Aの近赤外光吸収剤	3部
水	67部
合計	100部

上記成分を室温でかき混ぜて溶解し次いで孔径 1μ のテフロンフィルターで加圧濾過した後超音波洗浄機を用いて脱気してインクジェット用水性インキを調整した。

得られた水性インキを用いてインクジェットプリンター(商品名HG-2500、セイコーエプソン(株)製造)を用いて電子写真用紙(富士ゼロックス(株)製造)にインクジェット記録を行った。U-J800形日立自記分光光度計(株)日立製作所製造)により印字部分が $780\sim 830\text{nm}$ 領域の光を十分吸収することを確認

ジエタノールアミン	6部
合計	100部

上記混合物を 180°C で溶解しワニスBとした。

(3) ベースインキの製造

ワニスB	80部
前記Aの近赤外光吸収剤	20部
合計	100部

上記配合物を3本ロールにて練肉しベースインキを製造した。

(4) インキの製造

ベースインキ	30部
ワニスA	30部
ケミパールW200 (商品名: ワックス水分散物、 三井石油化学(株)製)	2部
水	38部
合計	100部

上記混合物をディスパーミルにより混合しインキを製造した。得られたインキの粘度は $88\text{ポアズ}(20^{\circ}\text{C})$ であった。

この
段ボ
使用)

インキ

又、

780

ること

実施例1

(1) イン

Tコ

前記A

TSA

バリコ

水

上記混

このイン

YS-81 (

東レ機製)

共に良好で

実施例1

グリセリ

尿素

前記Aの

水

合

上記混合

ンクを快削

使用したチ

てた。

電子写真

記した。その

れていた。

(発明の効果

本発明のオ

印刷用、イン

このインキを用いてブリスロ印刷機により段ボールシート（ジュートライナー220g使用）に印刷したところ乾燥性、印刷適性、インキ皮膚の物性共に良好であった。

又、実施例1と同様、印字部分において780～830nm領域の光が十分吸収されることを確認した。

実施例2

(1) インキの製造

TコートFA（商品名：ステレンーアクリル系水溶	
製ワニス固型分30% 日本ポリマ	
（株）製	6.5部
前記6.5の近赤外光吸収剤	1.0部
TSA-730（商品名：シリコン系消泡剤、	
東芝シリコン（株）製	0.5部
バリコポリワックス1000（商品名：ワックス	
ベトロライト（株）製	1部
水	22.5部
合計	100部
上記混合物をベブルミキにて16時間練肉	

このインキを用いてグラビア印刷機によりYS-41（商品名：ポリプロピレンフィルム東レ機製）に印刷したところ印刷効果、密着性共に良好であった。

実施例3

グリセリン	30部
尿素	5部
前記6.5の近赤外光吸収剤	3部
水	62部
合計	100部

上記混合物を重曹で攪拌し溶解した。このインクを快相洋白材及び径0.5mmの超硬ボールを使用したチップを用いて水性ボールペンに組立てた。

電子写真用紙（富士ゼロックス機製造）に筆記した。その結果、筆記性、経時安定性共に優れていた。

〔発明の効果〕

本発明の水性インキは筆記具用、スタンプ用、印刷用、インクジェット用、記録計用に用いら

しインキを調整した。

このインキを用いて、カートン紙にグラビア印刷したところ良好な印刷結果を示した。

実施例4

(1) ベースインキの製造

ワニスB	30部
前記6.5の近赤外光吸収剤	1.0部
トプロPW M-2010（商品名：ポリエチレン	
ワックス 東洋ベトロ（株）製）	1部
イソプロピルアルコール	24部
水	35部
合計	100部

上記混合物をアトライターで3時間練肉し均一に分散させた。

(2) インキの製造

ベースインキ	20部
イソプロピルアルコール	40部
水	40部
合計	100部

上記混合物をアトライターで混合調整した。

れ、近赤外光を良く吸収し、溶剤に対する溶解性が優れ、しかも堅牢性に優れるといった利点を有するので、近赤外光を用いて読みとるためのOCRシステムあるいはバーコード認識システムに利用されて極めて有用なものである。

出願人 三菱化成株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一
(ほか1名)